

BEST AVAILABLE COPY

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-135578

(43)Date of publication of application : 10.06.1991

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

(21)Application number : 02-266476

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 05.10.1990

(72)Inventor : SHIRASE AKIZO  
TAKAHASHI JIRO  
KUZUMI KENICHI  
MATSUBARA AKITOSHI  
TAMAKI KIYOSHI

## (54) TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE FOR FIXING WITH HOT ROLLER

## (57)Abstract:

PURPOSE: To prevent rear side staining phenomenon by incorporating cross-linkable unsatd. polyester resin having C-C double bonds as a binder and a specified amt. of org. peroxides taking part in a cross-linking reaction with the unsatd. polyester resin under heating as a cross-linking agent.

CONSTITUTION: Resin contg. cross-linkable unsatd. polyester resin having C-C double bonds and undergoing cross-linking by the action of a cross-linking agent when heated with a hot roller is used as the binder of a toner and org. peroxides causing the cross-linking of the unsatd. polyester resin as an unreacted cross-linking agent are incorporated into the binder by 0.5-20 wt.% of the amt. of the unsatd. polyester resin. A colorant is further incorporated and additives are dispersed as required. Satisfactory fixing can be carried out and rear side staining phenomenon is prevented.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A) 平3-135578

⑫ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)6月10日

G 03 G 9/087

7144-2H

G 03 G

9/08

3 3 1

審査請求 有 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 熱ローラ定着用静電荷像現像用トナー

⑮ 特 願 平2-266476

⑯ 出 願 昭57(1982)9月9日

⑰ 特 願 昭57-155826の分割

⑱ 発 明 者	白 勢	明 三	東京都八王子市石川町2970番地	小西六写真工業株式会社内
⑲ 発 明 者	高 橋	次 朗	東京都八王子市石川町2970番地	小西六写真工業株式会社内
⑳ 発 明 者	来 住	賢 一	東京都八王子市石川町2970番地	小西六写真工業株式会社内
㉑ 発 明 者	松 原	昭 年	東京都日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
㉒ 発 明 者	玉 城	喜 代 志	東京都日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
㉓ 出 願 人	コニカ株式会社		東京都新宿区西新宿1丁目26番2号	
㉔ 代 理 人	弁理士 大井 正彦			

明 細 書

1. 発明の名称

熱ローラ定着用静電荷像現像用トナー

2. 特許請求の範囲

1) 炭素間二重結合を有する架橋性不飽和ポリエステル樹脂より成るバインダーと、熱ローラにより加熱されて前記架橋性不飽和ポリエステル樹脂と架橋反応を行なう、前記架橋性不飽和ポリエステル樹脂に対して0.5~20重量%の有機過酸化物質より成る架橋剤とを含有することを特徴とする熱ローラ定着用静電荷像現像用トナー。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、電子写真法、静電印刷法、静電記録法などにおいて形成される静電荷像を現像するためのトナーに関するものである。

静電荷像の現像工程は、帯電せしめた微粒子を静電引力により吸引せしめて静電荷像支持体の表面に付着させ、これによって静電荷像を可視化する工程である。

このような現像工程を遂行する具体的な方法と

しては、絶縁性有機液体中に顔料又は染料を微細に分散させた液体現像剤を用いる湿式現像法と、天然又は合成の樹脂より成るバインダー中にカーボンブラック等の着色剤を分散含有せしめたトナーより成る粉体現像剤を用いる、カスケード法、毛ブラシ法、磁気ブラシ法、インプレッション法、パウダークラウド法などの乾式現像法とがある。

現像工程において可視化された画像はそのまま支持体に定着されることもあるが、通常は転写紙等の他の支持体に転写された後定着される。このようにトナーは単に現像工程に付されるのみならず、それ以後の工程、即ち転写工程及び定着工程にも付されるので、トナーにおいては、その性能として、良好な現像性のみでなく、良好な転写性及び定着性を有することが要求される。このうち、定着性に関する諸条件は最も厳しいものであり、従来からこのトナーの定着性の改良に関する研究及びその成果が多数の文献に発表されている。

現像工程において形成されたトナー像又はこれが転写された画像の定着は、一般に加熱定着方式

によるのが有利であり、この加熱定着方式には、オープン定着等の非接触加熱定着方式と、熱ローラ定着等の接触加熱定着方式とがある。接触加熱定着方式は、熱効率が低い点で優れており、特に高速定着が可能であって高速複写機の定着に好適である。また、比較的低温の熱源を用いることができるため、この方式においては消費電力が少なくよく、複写機の小型化及びエネルギーの節約を図ることができる。更に、定着器内に紙が滞留した場合にも発火の危険がなく、この点においても好ましい。

接触加熱定着方式はこのように種々の点で好ましいものであるが、この方式においては、オフセット現象の発生という問題がある。これは、定着時に像を構成するトナーの一部が熱ローラの表面に転移し、これが次に送られて来る転写紙等に再転移して画像を汚すという現象である。このオフセット現象を防止するためには、熱ローラに接してクリーニングローラ等のクリーニング部材を設け、このクリーニング部材により熱ローラに付着

したトナーをクリーニングする手段が有効である。

しかしながら、このようなクリーニング部材を設けた場合においては、いわゆる裏面汚れ現象が生ずるようになる。この裏面汚れ現象は、クリーニング部材に堆積したトナー物質が過剰の熱を受けた場合に、当該トナー物質が熱ローラに転移してその後給送されて来る転写紙等の像支持体の表面を汚し、また更に熱ローラに押圧されている圧接ローラに転移してこの圧接ローラに転移したトナー物質により像支持体の裏面が汚される現象である。

斯かる裏面汚れ現象の原因を追求したところ、この裏面汚れ現象には、トナーの熔融時の弾性が重要な関係があることが判明した。即ち、従来においてトナーのバインダー樹脂としては、例えばスチレン-アクリル系共重合体を主成分とする熱可塑性樹脂が用いられているが、これらの樹脂は熔融時の弾性が小さいために転移し易く、このため一旦はクリーニング部材に付着しても、例えば熱ローラのヒータが投入された場合等において当

該クリーニング部材に付着したトナー物質が加熱されると熱ローラに転移し、結果として裏面汚れ現象が生ずるのである。

然るに熔融時の弾性が大きくて裏面汚れ現象が生じないトナーは非常に定着性が悪く、これは熱ローラによって軟化熔融されたときにも弾性が大きく、転写紙等の像支持体に対する濡れ、或いは紙の繊維間に浸透する浸透性が小さいからである。

本発明は以上の如き事情に基いてなされたものであって、その目的は接触加熱定着方式により好適に定着することができてしかも裏面汚れ現象が生ずることのない静電荷像現像用トナーを提供するにある。

本発明の目的は、炭素間二重結合を有する架橋性不飽和ポリエステル樹脂より成るバインダーと、熱ローラにより加熱されて前記架橋性不飽和ポリエステル樹脂と架橋反応を行なう、前記架橋性不飽和ポリエステル樹脂に対して 0.5~20重量%の有機過酸化物質より成る架橋剤とを含有することを特徴とする熱ローラ定着用静電荷像現像用トナ

ーによって達成される。

以下、本発明について具体的に説明する。

本発明においては、トナーのバインダーとして、例えば 130~250℃程度の温度に加熱されたときに架橋剤の作用によって架橋反応が生ずる、炭素間二重結合を有する架橋性不飽和ポリエステル樹脂を含有する樹脂を用い、このバインダーに前記架橋性不飽和ポリエステル樹脂の架橋反応を生ぜしめる有機過酸化物質より成る未反応の架橋剤を当該架橋性不飽和ポリエステル樹脂に対して 0.5~20重量%の割合で含有せしめ、併せて着色剤及び必要に応じて添加される添加剤を分散含有せしめて静電荷像現像用トナーとする。

本発明トナーは以上のように、架橋性不飽和ポリエステル樹脂とそのための架橋剤とを含有するものであるため、静電荷像が現像されて形成されたトナー像を支持している転写紙等の像支持体が定着のために熱ローラ定着器に送られ、トナー像を形成しているトナーが熱ローラに接触して熔融し定着するようになるが、このときのトナーはそ

のバインダーの架橋性不飽和ポリエステル樹脂が架橋反応していないものである、その熔融弾性が小さく、像支持体に対する濡れが良好で十分に繊維間に浸透し、その結果良好な定着が達成される。そしてトナーの一部が熱ローラに付着し更にクリーニングローラにクリーニングされて堆積するに至ったトナー物質は、熱ローラの熱を受けることにより架橋剤の作用によって架橋性不飽和ポリエステル樹脂が架橋反応を行なう結果、その弾性が増大したものとなり、従って熱ローラによって定着温度より高い温度に加熱された場合にも、熱ローラに転移すること及び更に圧接ローラに転移するようなことがなく、従って裏面汚れ現象の発生を防止することができる。

因みに、良好な定着が達成されるためにはトナーの熔融弾性が  $1000 \sim 20000 \text{ dyne/cm}^2$  であることが必要であり、また裏面汚れ現象の発生が防止されるためには、トナー物質の熔融弾性が  $24000 \text{ dyne/cm}^2$  以上であることが必要である。

ここに弾性は、円錐平板型回転粘度計「島津レ

酸、アゼライン酸、セバシン酸、その他の飽和二塩基酸、トリメリット酸、無水トリメリット酸、ピロメリット酸、無水ピロメリット酸、その他の飽和多塩基酸を挙げることができ、単独または混合して用いられる。

好適に用いられる多価アルコールの具体例としては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、水素化ビスフェノールA、ポリオキシエチレン化ビスフェノールA、ポリオキシプロピレン化ビスフェノールA、その他のグリコール、グリセリン、その他の多価アルコールを挙げることができ、単独または混合して用いられる。

以上の如き架橋性不飽和ポリエステル樹脂の1種または2種以上のものをバインダーとして用いるが、本発明においてバインダーの全部が架橋性

オメーターRM-1」(島津製作所製)を用いて行なわれる動的粘弾性の測定から求めた動的弾性率の値である。

本発明において、バインダーとされる樹脂は炭素間二重結合を有する架橋性不飽和ポリエステル樹脂である。

斯かる架橋性不飽和ポリエステル樹脂は、不飽和二塩基酸と他の多塩基酸好ましくは飽和多塩基酸との混合系を多価アルコールと縮合せしめることによって好適に得られる。

好適に用いられる不飽和二塩基酸の具体例としては、例えばマレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、その他を挙げることができ、単独または混合して用いられる。

好適に用いられる飽和多塩基酸の具体例としては、例えばテトラクロロ無水フタル酸、ヘット酸、テトラブロモ無水フタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、コハク酸、アジピン

不飽和ポリエステル樹脂である必要はなく、非架橋性樹脂を混合してバインダーとしてもよい。この場合においては、架橋性不飽和ポリエステル樹脂がバインダーの60重量%以上を占めることが好ましい。

前記架橋性不飽和ポリエステル樹脂のための架橋剤としては、 $\alpha$ -ブチルパーオキシベンゾエート、ジクミルパーオキサイド等の有機過酸化物質類が用いられる。そして融点が $100^\circ\text{C}$ 以上、特に $140^\circ\text{C}$ 以上の架橋剤が好ましい。

架橋剤は1種のみでなく2種以上を組合せて用いてもよい。添加量は、架橋性不飽和ポリエステル樹脂に対して0.5~20重量%、好ましくは0.5~10重量%、特に好ましくは1~6重量%である。

本発明トナーのトナー粒子は、既述のバインダーの粒子中に着色剤を含有し、更に必要に応じて加えられる特性改良剤を含有して成り、磁性トナーとなす場合には、着色剤と共に、或いは着色剤の代りに磁性体が含有せしめられる。

着色剤としては、カーボンブラック、ニグロシ

ン染料(C.I.No.50415B)、アニリンブルー(C.I.No.50405)、カルコイルブルー(C.I.No.8200c Blue 3)、クロムイエロー(C.I.No.14090)、ウルトラマリブルー(C.I.No.77103)、デュボンオイルレッド(C.I.No.26105)、キノリンイエロー(C.I.No.47005)、メチレンブルークロライド(C.I.No.52015)、フタロシアニンブルー(C.I.No.74160)、マラカイトグリーンオキサレート(C.I.No.42000)、ランプブラック(C.I.No.77266)、ローズベンガル(C.I.No.45435)、これらの混合物、その他を挙げることができる。これら着色剤は、十分な濃度の可視像が形成されるに十分な割合で含有されることが必要であり、通常バインダー100重量部に対して1~20重量部程度の割合とされる。

前記磁性体としては、フェライト、マグネタイトを始めとする鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性を示す金属若しくは合金又はこれらの元素を含む化合物、或いは強磁性元素を含まないが適当な熱処理を施すことによって強磁性を示すように

なる合金、例えばマンガン-銅-アルミニウム、マンガン-銅-錫などのマンガンと銅とを含むホイスラー合金と呼ばれる種類の合金、又は二酸化クロム、その他を挙げることができる。これらの磁性体は平均粒径0.1~1ミクロンの微粉末の形でバインダー中に均一に分散される。そしてその含有量は、トナー100重量部当り20~70重量部、好ましくは40~70重量部である。

以下本発明の実施例について説明するが、本発明がこれらに限定されるものではない。なお「部」は重量部を表わす。

(架橋性不飽和ポリエステル樹脂の合成)

#### 1) 樹脂A

ビスフェノールAプロピレン

オキシド2モル付加物 50 モル

イソフタル酸 20 モル

無水マレイン酸 30 モル

以上の物質より成るモノマー組成物を用い、常法に従い、温度200℃で反応せしめて酸価16の架橋性不飽和ポリエステルを製造した。これを「樹脂A」とする。

第 1 表

トナー	バインダー	架 橋 剤	
		種 類	割合(部)
トナー1	樹脂A	ジクミルバー オキシド	2
トナー2	樹脂A	ジクミルバー オキシド	5
比較トナー	樹脂A	—	—

以上のトナー1及びトナー2並びに比較トナーの各々について、それを温度190℃に加熱し溶解せしめたときの弾性G<sub>1</sub>と、温度210℃で60分間放置した後の弾性G<sub>2</sub>とを求めた。具体的には、円板の回転数を50 r.p.m.に設定した円錐円板型回転粘度計「島津レオメーターRM-1」を用いて動的粘弾性を測定し、これより動的弾性率を求めた。結果を第2表に示す。

樹脂A」とする。

#### 実施例

下記第1表に示すところに従い、樹脂A 100部と、架橋剤と、カーボンブラック「モーガルL」10部と、低軟化点ポリプロピレン「ビスコール660P」3部とを混合し、二本ロールにより温度120℃で15分間熔融混練し、冷却後ジェットミルにより粉碎し、シグザグ分級機により分級する方法により、12ミクロンの平均粒径を有する、合計2種の本発明トナー(「トナー1」及び「トナー2」とする。)を製造した。

一方、架橋剤を除外したほかは同様にして比較トナーを製造した。

第 2 表

トナー	$G_0(\text{dyne/cm}^2)$	$G_1(\text{dyne/cm}^2)$
トナー 1	2 5 0 0	6 0 0 0 0
トナー 2	2 4 0 0	8 8 0 0 0
比較トナー	2 5 0 0	4 0 0 0

また、トナー 1 及びトナー 2 並びに比較トナーの各々の 5 部と、ステレン-メチルメタアクリレート共重合体により鉄粉を被覆したキャリア 95 部とを混合して現像剤を調製し、この現像剤を用いて電子写真複写機「U-Bix V」(小西六写真工業社製)により 20000 回に亘って連続複写テストを行ない、裏面汚れ現象発生の有無を調べた。結果を第 3 表に示す。

第 3 表

現像剤のトナー	裏面汚れ現象
トナー 1	2 0 0 0 0 回で未発生
トナー 2	2 0 0 0 0 回で未発生
比較トナー	3 0 0 0 回で発生

以上の結果から明かなように、本発明によれば、良好な定着を行なうことができても裏面汚れ現象の発生しない熱ローラ定着用静電荷像現像用トナーを提供することができる。

代理人 弁理士 大 井 正 彦



(C) WPI / DERWENT

AN - 1991-217664 [30]

A - [001] 014 038 04- 075 104 105 107 143 146 155 157 169 170 171 172 200  
231 266 267 341 359 371 395 41- 473 50& 53& 609 658 659 725

AP - [Div ex] JP19820155826 19820909; JP19900266476 19820909; [Based on  
J03135578 ]

CPY - KONS

DC - A23 A89 G08 P84 S06

FS - CPI;GMPI;EPI

IC - G03G9/08 ; G03G9/087

KS - 0004 0037 0231 1319 1321 1325 1414 1421 1428 2020 2198 2291 2293 2362  
2493 2806 2808 3181 3240

MC - A05-D02E A08-C05 A11-C02 A12-L05C2 G06-G05  
- S06-A04C1

PA - (KONS ) KONICA CORP

PN - JP3135578 A 19910610 DW199130 000pp

- JP5024511B B 19930408 DW199317 G03G9/087 005pp

PR - JP19900266476 19901005; JP19820155826 19820909

XA - C1991-094441

XIC - G03G-009/08 ; G03G-009/087

XP - N1991-165971

AB - J03135578 The toner includes binder composed of crosslinkable unsatd.  
polyester resin having carbon-carbon double bond, and 0.5-20 wt. %  
w.r.t. crosslinkable unsatd. polyester resin, of the crosslinking  
agent composed of organic peroxide, which is heated by a heating  
roller to be crosslinked with the crosslinkable unsatd. polyester  
resin.

- The crosslinkable unsatd. polyester resin is obt'd. by the condensn.  
of a mixt. of the unsatd. dibasic acid and other polybasic acid or  
saturated polybasic acid, with the polyvalent alcohol. The unsatd.  
dibasic acid is, e.g. maleic acid, fumaric acid, etc.. The polyvalent  
alcohol is ethylene glycol, propylene glycol, diethylene glycol, etc..

- USE/ADVANTAGE - The toner can be suitably fixed by the contact heat  
fixing method without contamination of the rear surface of paper  
caused by the leakage or the penetration of the molten toner to the  
image supporting material such as paper. (5pp Dwg.No.0/0)ic ac

IW - TONER DEVELOP ELECTROSTATIC LATENT IMAGE FIX HEAT ROLL BIND CROSSLINK  
UNSATURATED POLYESTER RESIN ORGANIC PEROXIDE CROSSLINK AGENT HEAT

ROLL

IKW - TONER DEVELOP ELECTROSTATIC LATENT IMAGE FIX HEAT ROLL BIND CROSSLINK  
UNSATURATED POLYESTER RESIN ORGANIC PEROXIDE CROSSLINK AGENT HEAT

ROLL

NC - 001

OPD - 1982-09-09

ORD - 1991-06-10

PAW - (KONS ) KONICA CORP

TI - Toner for developing electrostatic latent image, fixed by heat roller

- includes binder of crosslinkable unsatd. polyester resin and organic  
peroxide crosslinking agent which is heated by the roller

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**